

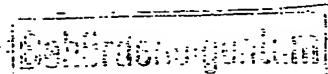
(5)

Int. Cl. 2:

(9) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 09 B 29-08

C 09 B 43-00



(11)

# Offenlegungsschrift 23 64 205

(21)

Aktenzeichen: P 23 64 205.9

(22)

Anmeldetag: 22. 12. 73

(23)

Offenlegungstag: 10. 7. 75

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

---

(54)

Bezeichnung: Azofarbstoffe

---

(71)

Anmelder: Bayer AG, 5090 Leverkusen

---

(72)

Erfinder: Büttner, Gerhard, Dr., 5000 Köln; Klauke, Erich, Dr., 5074 Odenthal;  
Leverenz, Klaus, Dr., 5090 Leverkusen

---

PATENTANMELDUNG

ORIGINAL INSPECTED

⊕ 6.75 509 828/901

9/90

DT 23 64 205 A1

Zentralbereich  
Patente, Marken  
und Lizenzen

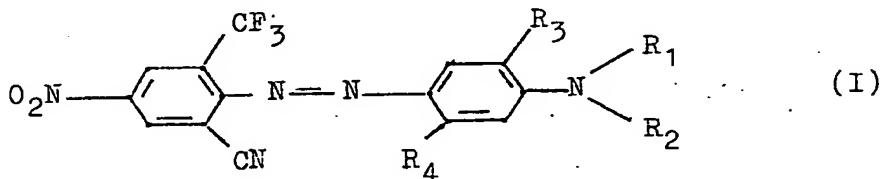
K/Hg

509 Leverkusen, Bayerwerk

21. Dez. 1973

Azofarbstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft Azofarbstoffe der Formel



worin

- R<sub>1</sub> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Chloralkyl,  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl,  
R<sub>2</sub> für R<sub>1</sub>, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyläthyl oder Phenyl,  
R<sub>3</sub> für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy und  
R<sub>4</sub> für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Äthoxy, Cl,  
NHCOCH<sub>3</sub>, NHCO<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NHCOCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, NHCOCF<sub>3</sub>,  
NHCOCH<sub>2</sub>Cl, NHCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, NHSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> oder NHSO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
stehen,

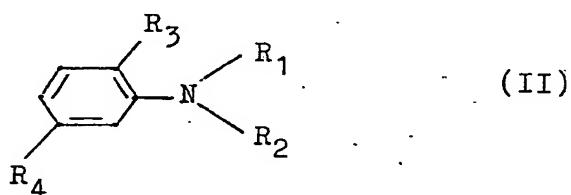
sowie deren Herstellung und Verwendung.

Bevorzugt sind solche Farbstoffe der Formel I, worin

R<sub>1</sub> bis R<sub>3</sub> die genannte Bedeutung haben und  
R<sub>4</sub> für Q steht, wobei Q H, Methyl, Methoxy, Äthoxy oder  
Chlor bedeutet.

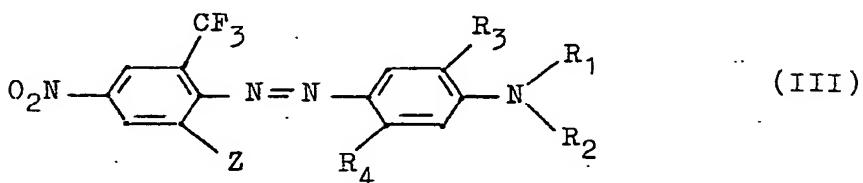
Ganz besonders bevorzugt sind solche Farbstoffe der Formel I,  
 worin R<sub>3</sub> und Q die genannte Bedeutung haben und  
 R<sub>1</sub> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl und  
 R<sub>2</sub> für C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl stehen.

Die neuen Farbstoffe I können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man diazotiertes 2-Cyan-4-nitro-6-trifluormethylanilin mit Kupplungskomponenten der Formel



vereinigt.

Eine andere Möglichkeit zur Darstellung der Farbstoffe I besteht darin, daß man in Azofarbstoffen der Formel



worin

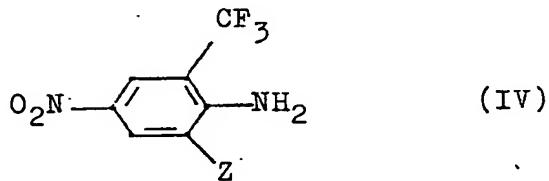
R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> die obengenannte Bedeutung haben und  
 Z für Cl, Br oder J steht,

den Substituenten Z gegen eine Cyangruppe austauscht.

Diese Austauschreaktion ist an sich bekannt (vgl. britische Patentschrift 1 125 683 = französische Patentschrift 1 511 932 sowie deutsche Patentanmeldung P 23 10 745.1) und erfolgt durch Umsetzung von III mit Metallcyaniden, vorzugsweise CuCN, in organischen aprotischen Lösungsmitteln oder in wässrigem Medium, welchem eine Stickstoffbase zugesetzt ist, bei er-

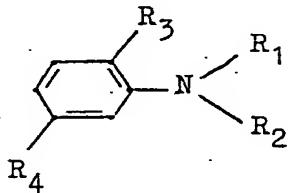
höhten Temperaturen, vorzugsweise 60 bis 120°C. Präparative Einzelheiten sind in den genannten Literaturstellen zu finden.

Verbindungen der Formel III sind z. T. bekannt (vgl. US-Patentschriften 2 491 481, 2 590 092 und 2 618 631) bzw. in an sich bekannter Weise durch Diazotieren von Anilinen der Formel

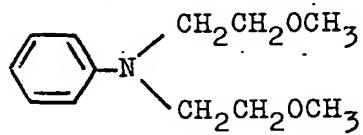
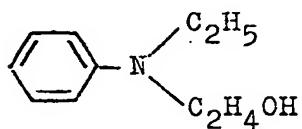
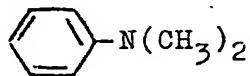
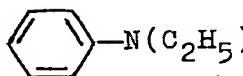


und Kuppeln auf entsprechende Kupplungskomponenten erhältlich.

Geeignete Kupplungskomponenten der Formel

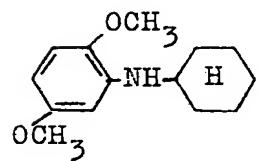
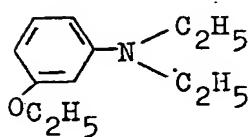
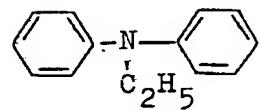
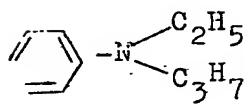
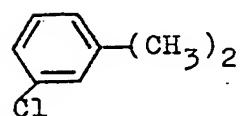
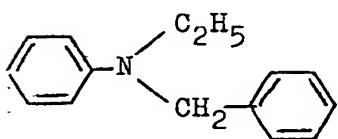
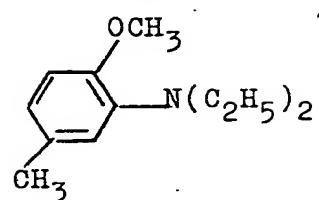
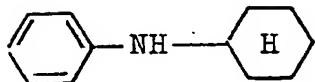
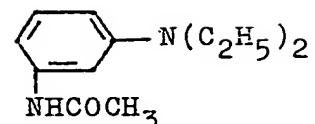
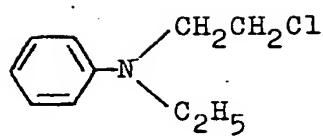


sind:



2364205

4



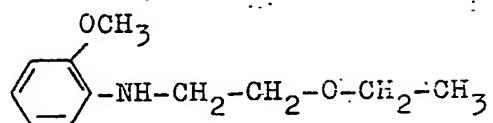
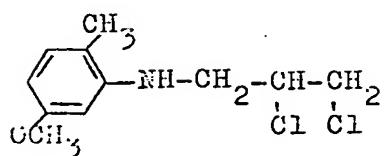
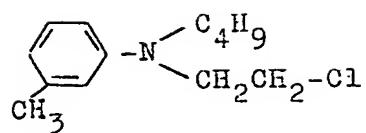
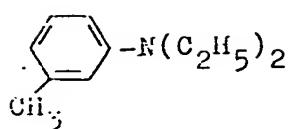
Le A 15 416

- 4 -

509828/0901

2364205

5



Le A 15 416

- 5 -

509828/0901

Die neuen Farbstoffe eignen sich ausgezeichnet zum Färben und/oder Bedrucken von synthetischen Fasermaterialien nach konventionellen Methoden, insbesondere aber nach dem sogenannten Transferdruckverfahren.

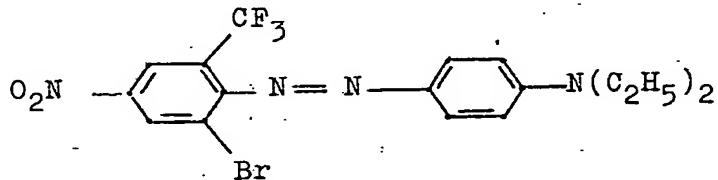
Das Transferdruckverfahren ist allgemein bekannt und z. B. in den französischen Patentschriften 1 223 330 und 1 334 829 beschrieben worden. Die Farbstoffe werden z. B. in Form sogenannter Drucktinten, wie sie z. B. in der französischen Patentschrift 1 573 698 beschrieben sind, oder als Pasten auf sogenannte Hilfsträger (Papier, andere Cellulosematerialien, wie Baumwolle oder Cellophan, Metallfolien und dergleichen, wie sie z. B. aus der französischen Patentschrift 1 575 069 bekannt sind) aufgebracht. Diese Drucktinten stellen kunstharzhaltige Farbstofflösungen in geeigneten organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Xylool, Chlorbenzol, Chloroform, Dichloräthan, Trichloräthylen, Perchloräthylen, Äthanol, iso-Propanol, Benzylalkohol, Cyclohexanon, Essigester bzw. deren Mischungen dar. Die Drucktinten und Druckpasten können aber auch auf wässriger Basis aufgebaut sein, stellen also Dispersionen der Farbstoffe in Wasser dar, welches außerdem übliche Dispergier- und Verdickungsmittel (vgl. französische Patentschrift 1 223 330) sowie US-Patentschrift 3 647 505) Die Druckfarben können nach den üblichen Druckverfahren (Hoch-, Tief-, Offset-, Film oder Siebdruck) verdrückt werden.

Für den Transferdruck mit Farbstoffen der Formel I geeignete Substrate sind textile Materialien, die vollständig oder überwiegend aus Polyestern, wie Polyäthylenglykol-terephthalat, Poly-1,4-bis-hydroxymethylcyclohexan-terephthalat oder Cellulose-triacetat und Cellulose-2 1/2-acetat oder aus Polyamiden oder Polyacrylnitril bestehen, aber auch nicht-textile Kunststoff-Gegenstände, wie Folien, Bänder oder Blöcke aus handelsüblichen Polymerisat- oder Polykondensatkunststoffen.

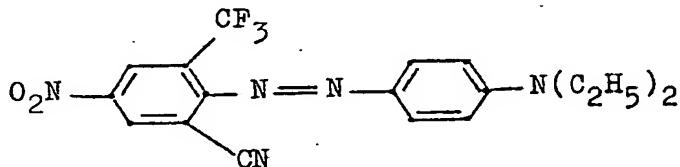
Die erhaltenen Drucke zeichnen sich durch sehr gute Echtheiten aus, insbesondere durch eine hohe Lichtechtheit.

Beispiel 1

In eine Mischung aus 32 ml 96%iger Schwefelsäure und 9,8 ml Nitrosylschwefelsäure (2,45 ml Nitrosylschwefelsäure entsprechen 1 g Ni) werden unter Rühren bei 0 bis 5°C 16,5 g 2-Amino-3-brom-4-nitro-trifluormethyl-benzol eingetragen und 3 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt. 8,9 g N,N'-Diäthylanilin werden unter Zusatz von 6 ml 48%iger Schwefelsäure in 250 ml Eiswasser gelöst. Nach Zugabe von 0,5 g Amidosulfonsäure lässt man obige Diazotierung unter Rühren langsam zulaufen und hält die Temperatur dabei durch Zugabe von Eis zwischen 0 und 5°C. Die Kupplung ist nach kurzer Zeit beendet. Der entstandene Farbstoff der Formel



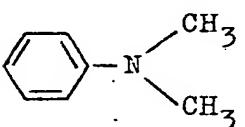
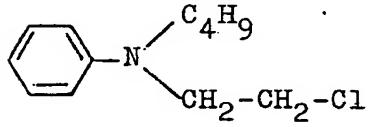
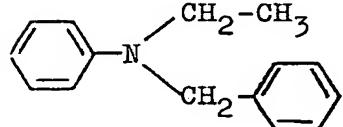
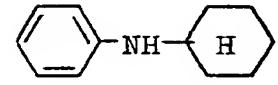
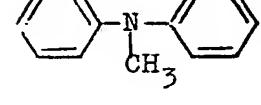
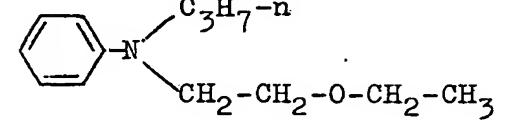
wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. 19,8 g dieses Produktes werden unter Zusatz von 3,6 ml Pyridin in 50 ml Dimethylformamid 1 Stunde bei 80 bis 90°C unter Rühren mit 3,9 g CuCN umgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Reaktionsprodukte mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und zur Entfernung von Cu(I)-salzen in eine Lösung von 8 g Eisen(III)-chlorid in 100 ml 10%iger Salzsäure eingetragen. Nach Röhren über Nacht wird der Farbstoff der Formel



abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man ein dunkles Pulver, das Fasern aus Polyäthylen-terephthalat in klaren, blauvioletten Tönen mit sehr guter Lichthechtheit färbt.

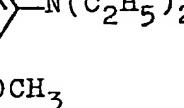
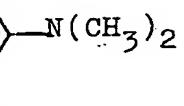
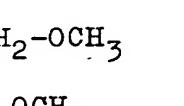
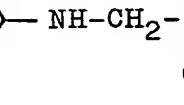
Ersetzt man in diesem Beispiel das N,N-Diäthylanilin durch die in der folgenden Tabelle angegebenen Kupplungskomponenten, so erhält man Farbstoffe mit ähnlichen Eigenschaften, die Polyesterfasern in den angegebenen Tönen färben:

T a b e l l e

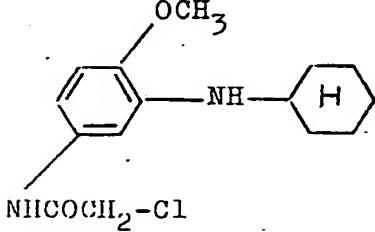
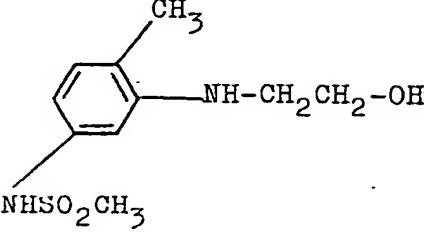
Kupplungskomponente	Farbton
	blauviolett
	violett
	violett
	violett
	violett
	blauviolett

2364205

### T a b e l l e (Fortsetzung)

Kupplungskomponente	Farbton
 $\text{NHCOC}_2\text{H}_5$	blau
 $\text{NHCOOCH}_3$	blau
 $\text{NHCOC}_2\text{H}_5-\text{OCH}_3$	blau
 $\text{NHCOCF}_3$	blau
 $\text{NHCOC}_2\text{H}_5$	blaugrün

T a b e l l e (Fortsetzung)

Kupplungskomponente	Farbton
 <chem>NHCOCH2Cl</chem>	blaugrün
 <chem>NHSO2CH3</chem>	blauviolett

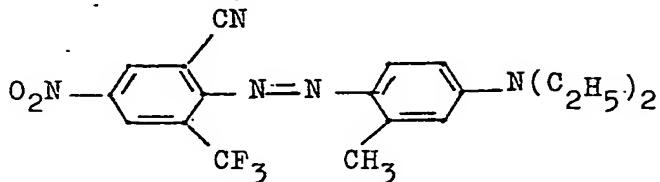
Beispiel 2

11,7 g 2-Amino-3-cyan-5-nitro-trifluormethylbenzol werden bei max. 0°C in eine Mischung aus 65 ml 96%iger Schwefelsäure mit 35 ml 85%iger Orthophosphorsäure eingetragen und bei -5 bis -2°C unter Rühren langsam 8,6 ml Nitrosylschwefelsäure (2,45 ml entsprechen 1 g Ni) zugetropft. Man röhrt 5 Stunden bei max. 0°C nach.

8,3 g 3-(N,N-Diäthylamino)-toluol werden unter Zusatz von 5 ml 48%iger Schwefelsäure in 150 ml Eiswasser gelöst. Nach Zugabe von 0,5 g Amidosulfonsäure fügt man die Diazotierung tropfenweise zu und hält die Temperatur dabei durch Einwurf

M

von Eis unter 0°C. Die Kupplung ist nach kurzer Zeit beendet.  
Der ausgefallene Farbstoff der Formel



wird abgesaugt, neutral gewaschen und getrocknet. Das dunkle Pulver färbt Polyesterfasern in lichtechten, klaren, blauen Tönen.

Ersetzt man in Beispiel 2 die Kupplungskomponente durch die in nachstehender Tabelle angegebenen Verbindungen, so erhält man Farbstoffe, die Polyesterfasern in den genannten Tönen färben:

T a b e l l e

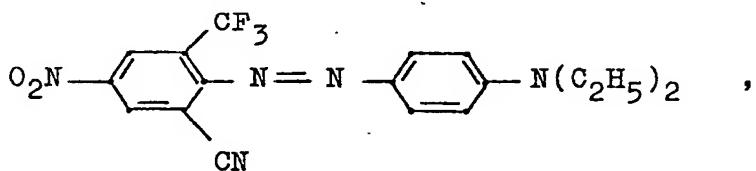
Kupplungskomponente	Farbton
	blau
	blau
	violett

T a b e l l e (Fortsetzung)

Kupplungskomponente	Farbton
	blau
	blau
	blaувiolett

Beispiel 3

A) 75 g des Farbstoffs der Formel



50 g eines anionischen Dispergiermittels, z. B. eines Ligninsulfonates oder eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, und 100 ml Wasser werden vermischt und in einer Kugelmühle durch 10stündiges

Mahlen in eine fein verteilte Form übergeführt.  
Die so erhaltene, ca. 30 % Rohfarbe enthaltende Dispersion ist lagerstabil.

- B) Die nach A) erhaltene wässrige Dispersion kann wie folgt zu einer Druckpaste verarbeitet werden:  
50 bis 200 g werden mit 400 g einer 10%igen Johannisbrotkernmehlähtherverdickung und 550 bis 400 ml Wasser angezeigt.
- C) Mit dieser Druckpaste wird ein Papier im Tiefdruckverfahren bedruckt. Verpreßt man dieses Papier während 15 bis 60 Sekunden bei 200°C mit einem Textil aus Polyesterfasern, so erhält man einen klaren, farbkraftigen, etwas blau-violetten Druck mit guten Echtheiten.

Ahnlich gute Ergebnisse erzielt man mit den vorstehend tabellarisch aufgeföhrten Farbstoffen.

#### Beispiel 4

- A) 40 bis 50 g des in Beispiel 3 verwendeten Farbstoffs werden mit 5 bis 10 g eines Emulgatorgemisches aus äthoxyliertem Nonylphenol (4 bis 12 Mol Äthylenoxid) in Wasser angeteigt. Man setzt 10 g Äthylcellulose N4 (Hercules Powder) und 30 bis 40 Teile eines Maleinatharzes zu, das durch Kondensation von Colophonium mit Maleinsäure hergestellt wurde. Man knetet bei 80 bis 100°C ca. 2 Stunden und mahlt anschließend auf einer der üblichen Mühlen. Man erhält ein feinkörniges Farbstoffpulver.
- B) 200 g des nach A) erhaltenen Farbstoffpulvers gibt man unter Röhren in ein Gemisch aus

730 g Äthanol, 50 g Äthylenglykol und 20 g Äthylcellulose N22 (Hercules Powder).

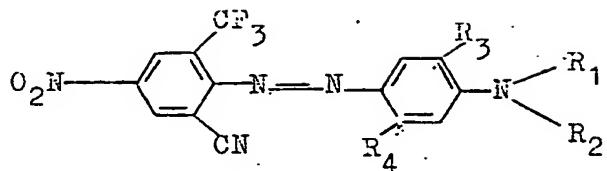
- C) Mit der so erhaltenen Druckfarbe kann man im Tiefdruck Papiere bedrucken. Von diesen bedruckten Papieren kann man im Transfer-Verfahren Textilien aus Cellulosetriacetat, z. B. Gewirke, bedrucken und erhält kräftige blauviolette Drucke.

Ähnlich gute Ergebnisse erzielt man mit den vorstehend tabellarisch aufgeführten Farbstoffen.

15

Patentansprüche:

## 1) Azofarbstoffe der Formel



worin

$\text{R}_1$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Chloralkyl}$ ,  
 $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Hydroxyalkyl}$  oder  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkoxy-C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl}$ ,  
 $\text{R}_2$  für  $\text{R}_1$ , Cyclohexyl, Benzyl, Phenyläthyl oder Phenyl,  
 $\text{R}_3$  für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy und  
 $\text{R}_4$  für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Äthoxy, Cl,  
 $\text{NHCOCH}_3$ ,  $\text{NHCOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{NHCOCH}_2\text{OCH}_3$ ,  $\text{NHCOCF}_3$ ,  
 $\text{NHCOCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{NHSO}_2\text{CH}_3$  oder  $\text{NHSO}_2\text{C}_2\text{H}_5$   
 stehen.

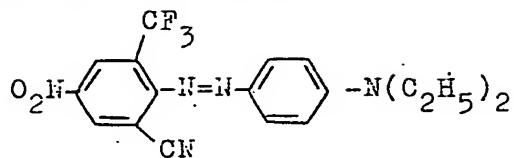
## 2) Azofarbstoffe gemäß Anspruch 1, worin

$\text{R}_1$  bis  $\text{R}_3$  die genannte Bedeutung haben und  
 $\text{R}_4$  für Q steht, wobei Q H, Methyl, Methoxy, Äthoxy oder  
 Chlor bedeutet:

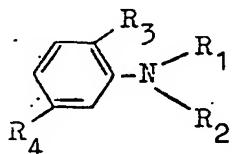
## 3) Azofarbstoffe gemäß Anspruch 1 und 2, worin

$\text{R}_3$  und Q die genannte Bedeutung haben und  
 $\text{R}_1$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-Alkyl}$  und  
 $\text{R}_2$  für  $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-Alkyl}$  stehen.

4) Azofarbstoff der Formel

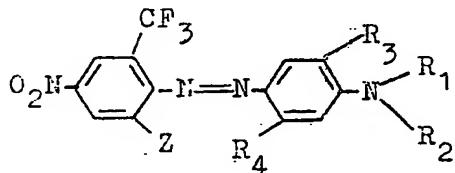


5) Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder diazotiertes 2-Cyan-4-nitro-6-trifluormethylanilin mit Kupplungskomponenten der Formel



vereinigt,

worin  $\text{R}_1$ - $\text{R}_4$  die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, oder daß man in Azofarbstoffen der Formel



worin

$\text{R}_1$  bis  $\text{R}_4$  die obengenannte Bedeutung haben und  $\text{Z}$  für Cl, Br oder J steht,

den Substituenten  $\text{Z}$  gegen eine Cyangruppe austauscht.

A7

- 6) Verfahren zum Färben von synthetischen Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß man Azofarbstoffe gemäß Anspruch 1 einsetzt.
- 7) Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Farbstoffe im Transferdruckverfahren einsetzt.
- 8) Drucktinten bzw. Druckpasten für den Transferdruck enthaltend Farbstoffe gemäß Anspruch 1.
- 9) Hilfsträger für den Transferdruck, bedruckt mit Tinten bzw. Pasten gemäß Anspruch 8.